

536,941

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 juin 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/050763 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 77/00, C08K 3/08

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon BP62, F-69192 Saint-Fons Cedex 69192 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2003/013360

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
27 novembre 2003 (27.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0215953 29 novembre 2002 (29.11.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-DIA ENGINEERING PLASTICS SRL [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BRADLEY, Gérard [IT/IT]; Via Giovanni 13, I-21047 Saronno (VA) (IT). PEDUTO, Nicolangelo [IT/IT]; Via Mazzucchelli, 11, I-20031 Cesano Maderno (MI) (IT).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ELECTRICALLY-CONDUCTIVE COMPOSITION BASED ON A POLYAMIDE MATRIX

(54) Titre : COMPOSITION ELECTRIQUEMENT CONDUCTRICE A BASE DE MATRICE POLYAMIDE.

(57) Abstract: The invention relates to a composition based on a polyamide matrix comprising electrically-conductive charges. Said composition can be prepared in order to produce plastic articles such as, for example, body parts in the automobile industry, having a good capacity for being painted using an electrostatic paint application method.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition à base de matrice polyamide comprenant des charges électriquement conductrices. La mise en forme de cette composition permet d'obtenir des articles plastiques tels que par exemple des pièces de carrosserie dans le domaine de l'automobile, ayant une bonne capacité à être peints par un procédé de déposition électrostatique de la peinture.



WO 2004/050763 A1

Composition électriquement conductrice à base de matrice polyamide

5 La présente invention concerne une composition à base de matrice polyamide comprenant des charges électriquement conductrices. La mise en forme de cette composition permet d'obtenir des articles plastiques tels que par exemple des pièces de carrosserie dans le domaine de l'automobile, ayant une bonne capacité à être peints par un procédé de déposition électrostatique de la peinture.

10

Dans de nombreuses industries, il existe une demande importante de pièces en matériaux plastiques. En effet, les pièces en matériaux plastiques sont légères et peuvent être conçues et dessinées plus facilement que des pièces en acier ou en aluminium, notamment dans le domaine de l'industrie automobile.

15 Toutefois, les pièces plastiques posent des problèmes lorsque l'on souhaite les peindre.

Ainsi, par exemple, dans le domaine de l'automobile, il existe notamment trois méthodes principales de peinture par procédé électrostatique, c'est à dire par mouvement des particules sous l'influence d'un courant électrique. Le premier, appelé « procédé inline », se réfère à un procédé selon lequel la pièce en matériau plastique est assemblée sur le
20 véhicule après que celui-ci ait subi les étapes de dégraissage et de galvanisation suivies par une étape de séchage. La pièce en matériau plastique et le véhicule sont ensuite peints et séchés par chauffage. Le second, appelé procédé « online », se réfère à un procédé selon lequel la pièce en matériau plastique est assemblée sur le véhicule au début du procédé mentionné précédemment. Les pièces plastiques subissent donc les
25 étapes de dégraissage, de galvanisation et de séchage. Par conséquent pour ce type de procédé, il est nécessaire que les pièces en matériau plastique puissent résister à des températures plus importantes, de l'ordre de 180°C. Dans un troisième procédé, appelé procédé « offline », la pièce en matériau plastique est d'abord peinte pour être ensuite assemblée sur le véhicule.

30 Lorsqu'on utilise des procédés de peinture par déposition électrostatiques on obtient une mauvaise capacité à la peinture des pièces plastiques classiques. En effet, la peinture s'arrache facilement et n'adhère pas ou peu aux pièces plastiques.

Pour rendre les pièces plastiques apte à être peintes par un procédé de déposition électrostatique de la peinture, il est connu de rajouter des charges conductrices dans la

COPIE DE CONFIRMATION

matrice thermoplastique. Toutefois, l'incorporation de ces charges affecte négativement les propriétés mécaniques des matériaux plastiques.

Ainsi, il existe un besoin de fabriquer et utiliser des pièces plastiques présentant des propriétés mécaniques élevées, telle qu'une bonne résistance au choc, et une bonne capacité à être peintes par un procédé de déposition électrostatique de la peinture, notamment à des températures importantes.

La demanderesse a mis en évidence une composition à base de matrice polyamide comprenant des charges électriquement conductrices dispersées dans une phase composée de modificateurs de choc. Cette composition permet la mise en forme d'articles présentant une bonne balance de propriétés mécaniques et de capacité à être peints, notamment par déposition de peinture par un procédé électrostatique.

L'incorporation des charges électriquement conductrices dans la phase composée par les modificateurs de chocs permet notamment une bonne dispersion de ces charges dans la composition à base de matrice polyamide. De plus, l'incorporation de ces charges dans le modificateur de choc permet de limiter la rupture structurelle due au cisaillement des pièces plastiques finales, en comparaison avec des pièces plastiques comprenant uniquement de telles charges ajoutées directement à la matrice.

Il apparaît de plus que la composition à base de matrice polyamide selon l'invention est significativement moins visqueuse à l'état fondu, en comparaison avec une composition obtenue par ajout séparée de charges électriquement conductrices et de modificateurs de choc dans la matrice. Les pièces plastiques selon l'invention possèdent à la fois une bonne conductivité et par conséquent une bonne aptitude à l'application avec déposition électrostatique de la peinture, tout en ayant une résistance au choc améliorée. Les pièces plastiques selon l'invention présentent également un coefficient d'expansion thermique linéaire (CTLE) convenable notamment pour le domaine de l'industrie automobile. Les pièces plastiques selon l'invention possèdent de plus une bonne résistance thermique, un bon aspect de surface et une bonne propension au moulage.

Ces pièces plastiques conviennent ainsi très bien aux procédés de peinture, notamment par procédé électrostatique « inline », « online » et « offline » utilisés dans l'industrie automobile.

La présente invention a pour premier objet une composition comprenant au moins une matrice polyamide et une phase dispersée composée d'au moins un modificateur de choc, ladite phase dispersée comprend au moins une charge électriquement conductrice.

La composition polyamide peut comprendre un ou plusieurs types de charges électriquement conductrices et un ou plusieurs type de modificateurs de choc.

La présence de charges électriquement conductrices comprises dans la phase dispersée de modificateurs de choc à l'intérieur de la composition polyamide peut être révélée et analysée de différentes manières. On peut notamment procéder à la dissolution de la phase dispersée composée de modificateurs de choc en utilisant un solvant sélectif qui ne dissoudra pas la matrice polyamide. En récupérant la phase dispersée composée de modificateurs de choc on pourra détecter la présence dans celle-ci de charges électriquement conductrices, par exemple en utilisant un microscope à balayage.

Préférentiellement, la composition comprend de 0,1 à 40% en poids de charges électriquement conductrices par rapport au poids total de la composition, encore plus préférentiellement de 2 à 30 % en poids, particulièrement de 5 à 15 % en poids.

Préférentiellement, la composition comprend de 0,1 à 70% en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total de la composition, encore plus préférentiellement de 5 à 40 % en poids, particulièrement de 15 à 25 % en poids.

Préférentiellement, la phase dispersée comprend au moins 90 % en poids, plus préférentiellement 95 %, particulièrement 100 % des charges électriquement conductrices de la composition. Dans ce cas là, la matrice polyamide comprend peu ou pas de charges électriquement conductrices.

Les charges électriquement conductrices sont préférentiellement choisies dans le groupe comprenant : le noir de carbone, un métal, un agent antistatique, le graphite, le verre et/ou une charge minérale enrobée par une couche de métal, et/ou leur mélange.

Le verre et/ou les charges minérales peuvent être enrobées par une couche de métal tel que du nickel ou du titane, par exemple.

Les charges électriquement conductrices peuvent être sous la forme de sphère, comme par exemple sous forme de micro-sphère et/ou nano-sphère ; de tubes, comme par exemple sous forme de micro-tubes et/ou nano-tubes ; et/ou de fibres, comme par exemple sous forme de micro-fibres et/ou de nano-fibres. Ces fibres peuvent être coupées et/ou broyées.

Les agents antistatiques peuvent être choisis par exemple parmi les polyéthers amide, les alkylsulfonates de sodium, les alkylbenzène sulfonates, les amines éthoxylés.

Préférentiellement, les charges électriquement conductrices sont choisies dans le groupe comprenant : le noir de carbone ; les fibres de carbone ; les sphères ou micro-sphères de carbone ; les nano-tubes de carbone ; les sphères, les micro-sphères et/ou les fibres d'acier et/ou d'aluminium; les agents antistatiques tels que les polyethers amides.

5 Les modificateurs de choc sont préférentiellement choisis parmi les élastomères.

Les modificateurs de choc peuvent être choisis dans le groupe comprenant : l'éthylène propylène (EP), le terpolymère éthylène propylène diène (EPDM), les copolymère élastomère tel que styrène maléique anhydride (SMA) par exemple, le polyéthylène à ultra basse densité (ULDPE), le polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE), le styrène
10 éthylène butadiène styrène (SEBS), polypropylène (PP), les élastomères acryliques (tel que les élastomères polyacryliques), les élastomères ionomères, le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et le terpolymère acrylique-styrène-acrylonitrile (ASA). Les modificateurs de choc peuvent éventuellement comprendre des groupements greffés tels que de l'anhydride maléique par exemple. On peut notamment utiliser de
15 l'anhydride maléique greffé à de l'éthylène propylène diène monomère. Les modificateurs de choc selon l'invention peuvent être également des combinaisons, mélanges, homopolymères, copolymères et/ou terpolymères des composés mentionnés ci-dessus. Les modificateurs de choc sont choisis par l'homme du métier pour leur compatibilité avec la matrice polyamide.

20 La composition selon l'invention peut également comprendre des cires qui peuvent être choisies dans les stéaramides, tel que l'éthylbisstéaramide et le crodamide, l'acide stéarique, les polyéthylènes (greffés ou non), les stéarates de zinc, de calcium, de manganèse et/ou d'aluminium.

La matrice polyamide peut être composée d'au moins un polyamide choisis dans le
25 groupe comprenant :

- le polyamide 6 ; 6.6 ; 4.6 ; 6.10 ; 6.12 ; 11 et/ou 12 ; ou leurs mélanges ;
- le copolyamide 6/6.6 ; 6/6.9 ; 6/6.10 ; 6/6.18 et/ou 6/6.36 ; ou leurs mélanges ; et/ou
- le mélange de polyamides: 6 et 6.6 ; 6 et 6/6.18 ; 6 et 6/6.36 ; 6 et 6/6.10 ; ou leurs mélanges.

30 La composition peut comprendre un ou plusieurs polyamides en mélange ou en copolymère, par exemple.

La matrice polyamide peut également comprendre des polymères thermoplastiques choisis dans le groupe comprenant : un polybutylène téréphthalate (PBT), un polycarbonate (PC), un polyoxyméthylène (POM), un polychlorure de vinyle (PVC), un

polyéthylène téréphthalate (PET), un polypropylène oxyde (PPO), un polystyrène, un polyméthylméthacrylate, un polyéthylène (PE), un polypropylène (PP), les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères.

La matrice polyamide peut notamment être un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2743077, FR 2779730, US 5959069, EP 0632703, EP 0682057 et EP 0832149.

Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice polyamide de l'invention peut être un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 99/03909. La matrice de l'invention peut également être une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus. La matrice de l'invention peut également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298. La matrice de l'invention peut également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique linéaire, étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché tel que décrit ci-dessus.

Il est également possible de rajouter à la composition des mélanges tels que polyamide/terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (PA/ABS), polyamide/ polybutylène téréphthalate (PA/PBT), polyamide/ polypropylène oxyde (PA/PPO), par exemple.

La composition de l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs habituellement utilisés par un homme du métier dans les compositions thermoplastiques, notamment utilisées pour la fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les ignifugeants, les agents de moulage tels que le calcium stéarate, les stabilisants U.V., les antioxydants, les lubrifiants, les réducteurs d'abrasion, les pigments, les colorants, les plastifiants, les promoteurs de marquage au laser, les cires ou des agents modifiant la résilience. A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les phosphites organiques et les amines aromatiques. Les stabilisants U.V. sont généralement des benzotriazoles, des benzophénones ou des HALS en association avec des antioxydants.

La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition selon l'invention, comprenant au moins les étapes suivantes :

a) mélanger au moins un modificateur de choc avec au moins une charge électriquement conductrice, de façon à obtenir un mélange maître; et

- 5 b) mélanger le mélange maître obtenu à l'étape a) avec au moins une matrice polyamide. Le mélange des charges électriquement conductrices et des modificateurs de choc peut être effectué par mélange continu ou discontinu selon les méthodes bien connues de l'homme du métier. Pour ce faire, on peut utiliser, par exemple, un mélangeur de Banbury. Le procédé tel que défini permet notamment la fabrication d'une composition ayant une
- 10 bonne conductivité électrique et/ou une bonne aptitude à l'application avec déposition électrostatique de la peinture.

Les compositions de l'invention sont généralement obtenues par mélange, de la matrice polyamide, du mélange maître selon l'invention et éventuellement des additifs. Ce mélange peut être effectué à l'état fondu par exemple dans une extrudeuse mono ou

15 bivis, ou par mélange sans passer à l'état fondu, par exemple dans un mélangeur mécanique. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. Tous les moyens connus de l'homme du métier concernant l'introduction des différents composés d'une composition thermoplastique peuvent être utilisés. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une

20 force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de l'homme du métier. La composition selon l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion peut être conditionnée sous forme de granulés. Les pièces sont ensuite réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans les dispositifs de moulage, d'injection ou d'extrusion

25 appropriée. Il peut s'agir d'articles moulés par exemple.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour la fabrication d'un article destiné à être peint par un procédé électrostatique de déposition de la peinture. La composition selon l'invention est particulièrement appropriée pour les procédés de peinture électrostatiques « inline » et

30 « online » utilisés dans l'industrie automobile.

La présente invention concerne aussi un mélange maître destiné à être incorporé à une composition à base de matrice polyamide comprenant au moins une charge électriquement conductrice et au moins un modificateur de choc.

Le mélange maître peut comprendre de 20 à 60 % en poids de charges électriquement conductrices par rapport au poids total du mélange maître, préférentiellement de 30 à 50 % en poids, encore plus préférentiellement de 35 à 40 % en poids.

5 Le mélange maître peut comprendre de 20 à 80 % en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total du mélange maître, préférentiellement de 40 à 70 % en poids, encore plus préférentiellement de 50 à 65 % en poids.

Les polymères thermoplastiques, les cires et/ou les différents additifs tels que mentionnés précédemment peuvent être incorporés dans le mélange maître destiné à être incorporé à la composition à base de matrice polyamide.

10 La présente invention concerne aussi un article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'invention. Cet article peut par exemple être un granulé ou un article mise en forme.

Les articles selon l'invention peuvent être par exemple des pièces automobiles en particulier des pièces de carrosserie, des tubes destinés au transport de fluides ou de gaz, des réservoirs, des revêtements, des films et/ou des couvertures plastiques de réservoirs.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

20 Exemple 1 : Préparation de mélanges maîtres

Des mélanges maîtres comprenant du noir de carbone et un modificateur de choc sont fabriqués par mélange et mixage des différents composés. Les composés utilisés, leurs quantités et les mélanges maîtres obtenus sont mentionnés dans le tableau 1 :

Tableau 1

| Mélange Maître | Pourcentage (en poids) | Composés |
|----------------|------------------------|---|
| N°1 | 62,5 | EPDM-MA (Fusabond® MF 416D de DuPont) |
| | 37,5 | Noir de carbone conducteur (KETJANBLACK 300® de AKZO) |
| N°2 | 56,3 | EPDM-MA (Fusabond® 416D de DuPont) |
| | 6,2 | Elastomère polyacrylique (Hytemp® 4053 de Zeon) |
| | 37,5 | Noir de carbone conducteur (KETJANBLACK 300® De AKZO) |
| N°3 | 59 | Elastomère polyacrylique (Hytemp® 4053 de Zeon) |
| | 35,2 | Noir de carbone conducteur (KETJANBLACK 300® De AKZO) |
| | 5,8 | Cire – type CRODAMIDE (grade 212 de Ferroplast) |

Tous les pourcentages sont en poids par rapport au poids total du mélange maître.

Le composé EPDM-MA (Fusabond® 416D de DuPont) correspond à de l'anhydride maléique greffé à de l'éthylène propylène diène monomère.

Exemple 2 : Préparation de compositions

Des compositions à base de polyamide sont fabriquées par extrusion du mélange maître et de la matrice polyamide, via une extrudeuse bi-vis. Les compositions, les composés utilisés et leurs quantités sont mentionnés dans le tableau 2 :

Tableau 2

| Composés | Composition 1 |
|---|---------------|
| PA 66 (Technyl® 27 A00) | 47 % |
| PA 6 (ASN 27 S) | 15 % |
| RF-825 Fibre minéral | 10 % |
| Mélange maître N°1 | 27 % |
| Additifs de coloration et d'aide au procédé | 1,0 % |

Tous les pourcentages sont en poids par rapport au poids total de la composition

Le composé PA 66 : correspond à un polyamide 66 de viscosité relative 2,7 commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics sous la dénomination Technyl® 27 A00.

Le composé PA 6 : correspond à un polyamide 6 de viscosité relative 2,7 commercialisé par la société Rhodia Engineering Plastics sous la dénomination ASN 27 S.

La viscosité relative est mesurée selon la norme ISO 307 en utilisant comme solvant de l'acide sulfurique.

Le composé RF-825 Fibre minéral : correspond à une fibre minérale commercialisée par la société Lapinus.

L'additif de coloration est de la nigrosine et le composé d'aide au procédé est du stéarate de calcium.

Exemple 3 : Mesure de l'adhésion de la peinture

Des pièces plastiques à base des compositions mentionnées dans l'exemple 2 obtenus par moulage à injection. Les conditions ont été les suivantes :

Température du moule (°C) : 85

Températures fourreau (°C): 285, 290, 295, 300, 305, 305, 310

Températures canaux chaud (°C) (4 zones) : 300, 300, 300, 300

Temps d'injection (sec.) : 2,7

Temps de maintien (sec.) : 12

Pression d'injection (bar): 120

Pression de maintien (bar): 80

Temps de cycle total (sec) : 84

Les articles ainsi obtenus ont été testés pour leurs capacités à être peints par procédé électrostatique selon différentes méthodes d'essais, notamment regroupées dans les Normes Véhicules B15 5050 de PSA (Peugeot Citroën).

L'application des compositions sur les pièces de voiture a été réalisée par un procédé « online » de peinture en quatre étapes principales:

1) Traitement en cataphorèse 30 min 205°C

2) Nettoyage de la surface avec de l'alcool isopropilique

3) Application de l'apprêt + 30 min à 140°C

4) Application de la peinture + 30 min à 140°C

Différentes propriétés ont été mesurées :

- Adhérence : l'adhérence initiale après quadrillage est mesurée suivant la norme D25 1075.
- NHP : la mesure de la résistance de la peinture lors du nettoyage haute pression (NHP) est mesurée suivant la norme D25 5376.
- 5 - Bac Ford : la mesure de la tenue à l'humidité (Bac Ford) est mesurée suivants les méthodes d'essai D27 1327 et D25 1075.
- QCT : la mesure du QCT, tenue à l'humidité sous gouttes d'eau (simulant la pluie) est mesurée suivant les normes D25 1571 et D25 1075.

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.

10

Tableau 3

| Adhérence D25 1075 | NHP D25 5376 | Bac FORD D27 1327/ D25 1075 | QCT D25 1571/ D25 1075 |
|-------------------------------|-------------------------|--|---------------------------------------|
|-------------------------------|-------------------------|--|---------------------------------------|

| | | | | | |
|---|----------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Gamme référence T5 | Composition 1 | A (conforme) | 0.0 (conforme) | 0/a (conforme) | 0/a (conforme) |
| Apprêt DuPont SX directe | Composition 1 | A (conforme) | 0.0 (conforme) | 0/a (conforme) | 0/a (conforme) |

Les essais sont réalisés avec deux types de peinture :

- La gamme peinture directe Vernis Soudée de l'usine Peugeot d'Aulnay. Celle-ci comprend : l'apprêt série RAL 7021, la base bleu Santorin et un vernis.
- 15 - la gamme peinture directe DHAS (Dupont&Herberts) de l'usine Peugeot de Sochaux. Celle-ci comprend l'apprêt série RAL 7021, la base bleu de Chine PPG EGE et un vernis.

Exemple 4 : Mesure des propriétés mécaniques

- 20 Les propriétés mécaniques de la composition 1 ont été mesurées et reportées sur le tableau 5.

La composition 1 correspond à la composition de l'exemple 2, mentionné précédemment.

La composition 2 comparative, mentionné dans le tableau 4, contient le même type et la même proportion de polyamide, de carbone et d'élastomère que la composition 1. Toutefois, la charge conductrice et le modificateur de choc ont été ajoutés séparément dans la matrice polyamide et non pas sous forme de mélange maître.

5

Tableau 4

| Composés | Composition 2 |
|---|---------------|
| PA 66 (Technyl® 27 A00) | 47 % |
| PA 6 (ASN 27 S) | 15 % |
| RF-825 Fibre minéral | 10 % |
| EPDM greffé avec MA | 17% |
| Noir de Carbone conductible | 10% |
| Additifs de coloration et d'aide au procédé | 1,0 % |

Tableau 5

| Normes | Propriétés | Composition 1 | Composition 2 |
|----------------------------------|---|------------------------|------------------------|
| ISO 527 23°C | Elongation à la rupture | 22,5 % | 3,3% |
| ISO 179/1eA 23°C | Choc Charpy entaillé | 12,7 KJ/m ² | 3,5 KJ/m ² |
| ISO 179/1eU 23°C | Choc Charpy non-entaillé | 102 KJ/m ² | 44 KJ/m ² |
| ISO 180/1A 23°C | Choc Izod entaillé | 13,6 KJ/m ² | 4,8 KJ/m ² |
| ISO 180/1U 23°C | Choc Izod non-entaillé | 87 KJ/m ² | 38 KJ/m ² |
| ISO 6603-2 | Chute d'un poids | Ductile | Fragile |
| ISO 75 Be 0,45 N/mm ² | Température de déformation sous charges | 222°C | 220°C |
| IEC 93 | Résistivité (surface) | 10 ⁴ Ohm | 10 ⁴ Ohm |
| IEC 93 | Résistivité (volume) | 10 ³ Ohm/cm | 10 ³ Ohm/cm |

10 Il apparaît ainsi que la composition 1 selon la présente invention présente des propriétés mécaniques améliorées par rapport à la composition 2 obtenue par ajout séparé de

charges conductrices et de modificateurs de choc dans la matrice polyamide et non pas sous forme de mélange maître.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant au moins une matrice polyamide et une phase dispersée composée d'au moins un modificateur de choc, ladite phase dispersée comprend au moins une charge électriquement conductrice.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 40% en poids de charges électriquement conductrices par rapport au poids total de la composition.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 70% en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total de la composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les charges électriquement conductrices sont choisies dans le groupe comprenant : le noir de carbone, un métal, un agent antistatique, le graphite, le verre et/ou une charge minérale enrobée par une couche de métal, et/ou leur mélange.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les charges électriquement conductrices sont choisies dans le groupe comprenant : le noir de carbone ; les fibres de carbone ; les sphères ou micro-sphères de carbone ; les nanotubes de carbone ; les sphères, les micro-sphères et/ou les fibres d'acier et/ou d'aluminium ; et les polyéthers amides.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le modificateur de choc est un élastomère.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le modificateur de choc est choisi dans le groupe comprenant : l'éthylène propylène (EP), le terpolymère éthylène propylène diène (EPDM), le styrène maléique anhydride (SMA), le polyéthylène à ultra basse densité (ULDPE), le polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE), le styrène éthylène butadiène styrène (SEBS), le polypropylène (PP), les

élastomères acryliques, les élastomères ionomères, le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et le terpolymère acrylique-styrène-acrylonitrile (ASA).

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la matrice polyamide est composée d'au moins un polyamide choisis dans le groupe comprenant :

- le polyamide 6 ; 6.6 ; 4.6 ; 6.10 ; 6.12 ; 11 et/ou 12 ; ou leurs mélanges ;
- le copolyamide 6/6.6 ; 6/6.9 ; 6/6.10 ; 6/6.18 et/ou 6/6.36 ; ou leurs mélanges ; et/ou
- le mélange de polyamides: 6 et 6.6 ; 6 et 6/6.18 ; 6 et 6/6.36 ; 6 et 6/6.10 ; ou leurs

10 mélanges.

9. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) mélanger au moins un modificateur de choc avec au moins une charge électriquement conductrice, de façon à obtenir un mélange maître; et
- b) mélanger le mélange maître obtenu à l'étape a) avec au moins une matrice polyamide.

10. Article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

20

11. Mélange maître destiné à être incorporé à une composition à base de matrice polyamide comprenant au moins une charge électriquement conductrice et au moins un modificateur de choc.

25 12. Mélange maître selon la revendication 11, comprenant de 20 à 60 % en poids de charges électriquement conductrices par rapport au poids total du mélange maître.

13. Mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, comprenant de 20 à 80 % en poids de modificateurs de choc par rapport au poids total du mélange maître.

30

14. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la fabrication d'un article destiné à être peint par un procédé électrostatique de déposition de la peinture.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L77/00 C08K3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 866 098 A (GEN ELECTRIC) 23 September 1998 (1998-09-23) examples 1-12 | 1-14 |
| X | EP 0 535 955 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7 April 1993 (1993-04-07) page 2, line 44 - line 50 | 1-14 |
| X | US 3 502 523 A (HAYES GERALD G ET AL) 24 March 1970 (1970-03-24) column 3, line 39 - line 40 | 1-14 |
| X | US 6 409 942 B1 (MARKIS MOSHE ET AL) 25 June 2002 (2002-06-25) example 5 | 1-14 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2004

Date of mailing of the international search report

25/02/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13360

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0866098 | A | 23-09-1998 | US 5843340 A | 01-12-1998 |
| | | | CN 1193634 A ,B | 23-09-1998 |
| | | | DE 69802027 D1 | 22-11-2001 |
| | | | DE 69802027 T2 | 04-07-2002 |
| | | | EP 0866098 A1 | 23-09-1998 |
| | | | ES 2163233 T3 | 16-01-2002 |
| | | | JP 10310695 A | 24-11-1998 |
| | | | SG 65059 A1 | 25-05-1999 |
| | | | US 6171523 B1 | 09-01-2001 |
| EP 0535955 | A | 07-04-1993 | US 6352654 B1 | 05-03-2002 |
| | | | CA 2079248 A1 | 03-04-1993 |
| | | | DE 69216528 D1 | 20-02-1997 |
| | | | DE 69216528 T2 | 22-05-1997 |
| | | | EP 0535955 A1 | 07-04-1993 |
| | | | JP 3251068 B2 | 28-01-2002 |
| | | | JP 5247338 A | 24-09-1993 |
| US 3502523 | A | 24-03-1970 | US 5459189 A | 17-10-1995 |
| | | | BE 719419 A | 13-02-1969 |
| | | | DE 1769970 A1 | 04-11-1971 |
| | | | FR 1576923 A | 01-08-1969 |
| | | | GB 1189029 A | 22-04-1970 |
| | | | | |
| | | | | |
| US 6409942 | B1 | 25-06-2002 | US 5958303 A | 28-09-1999 |
| | | | AU 2318100 A | 25-08-2000 |
| | | | CA 2361434 A1 | 10-08-2000 |
| | | | CN 1373893 T | 09-10-2002 |
| | | | EP 1166282 A1 | 02-01-2002 |
| | | | WO 0046815 A1 | 10-08-2000 |
| | | | JP 2002536799 T | 29-10-2002 |
| | | | AU 4720997 A | 29-05-1998 |
| | | | CA 2270980 A1 | 14-05-1998 |
| | | | CN 1240045 A | 29-12-1999 |
| | | | EP 1012853 A1 | 28-06-2000 |
| | | | WO 9820503 A1 | 14-05-1998 |
| | | | JP 2001503799 T | 21-03-2001 |
| | | | KR 2000053153 A | 25-08-2000 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 03/13360

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L77/00 C08K3/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | EP 0 866 098 A (GEN ELECTRIC) 23 septembre 1998 (1998-09-23) exemples 1-12 | 1-14 |
| X | EP 0 535 955 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7 avril 1993 (1993-04-07) page 2, ligne 44 - ligne 50 | 1-14 |
| X | US 3 502 523 A (HAYES GERALD G ET AL) 24 mars 1970 (1970-03-24) colonne 3, ligne 39 - ligne 40 | 1-14 |
| X | US 6 409 942 B1 (NARKIS MOSHE ET AL) 25 juin 2002 (2002-06-25) exemple 5 | 1-14 |

☐

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentbaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Müller, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 03/13360

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| EP 0866098 | A | 23-09-1998 | US 5843340 A | 01-12-1998 |
| | | | CN 1193634 A ,B | 23-09-1998 |
| | | | DE 69802027 D1 | 22-11-2001 |
| | | | DE 69802027 T2 | 04-07-2002 |
| | | | EP 0866098 A1 | 23-09-1998 |
| | | | ES 2163233 T3 | 16-01-2002 |
| | | | JP 10310695 A | 24-11-1998 |
| | | | SG 65059 A1 | 25-05-1999 |
| | | | US 6171523 B1 | 09-01-2001 |
| | | | US 6352654 B1 | 05-03-2002 |
| EP 0535955 | A | 07-04-1993 | CA 2079248 A1 | 03-04-1993 |
| | | | DE 69216528 D1 | 20-02-1997 |
| | | | DE 69216528 T2 | 22-05-1997 |
| | | | EP 0535955 A1 | 07-04-1993 |
| | | | JP 3251068 B2 | 28-01-2002 |
| | | | JP 5247338 A | 24-09-1993 |
| | | | US 5459189 A | 17-10-1995 |
| US 3502523 | A | 24-03-1970 | BE 719419 A | 13-02-1969 |
| | | | DE 1769970 A1 | 04-11-1971 |
| | | | FR 1576923 A | 01-08-1969 |
| | | | GB 1189029 A | 22-04-1970 |
| US 6409942 | B1 | 25-06-2002 | US 5958303 A | 28-09-1999 |
| | | | AU 2318100 A | 25-08-2000 |
| | | | CA 2361434 A1 | 10-08-2000 |
| | | | CN 1373893 T | 09-10-2002 |
| | | | EP 1166282 A1 | 02-01-2002 |
| | | | WO 0046815 A1 | 10-08-2000 |
| | | | JP 2002536799 T | 29-10-2002 |
| | | | AU 4720997 A | 29-05-1998 |
| | | | CA 2270980 A1 | 14-05-1998 |
| | | | CN 1240045 A | 29-12-1999 |
| | | | EP 1012853 A1 | 28-06-2000 |
| | | | WO 9820503 A1 | 14-05-1998 |
| | | | JP 2001503799 T | 21-03-2001 |
| | | | KR 2000053153 A | 25-08-2000 |